

고에너지 양성자에 의해 결함을 증가시킨 그래핀 소자의 전기적 특성 변화 연구

김홍렬 · 김지현[†]

고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암동 5가
(2010년 11월 5일 접수, 2010년 11월 27일 채택)

High-energy Proton Irradiated Few Layer Graphene Devices

Hong-Yeol Kim and Ji Hyun Kim[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 5-ga, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea
(Received 5 November 2010; accepted 27 November 2010)

요 약

Mechanical exfoliation 방법에 의해 제작된 그래핀(Few Layer Graphene: FLG) 소자에 양성자를 조사하여 의도적으로 결함의 수를 증가시켰다. 그 후 공기중에 노출되었을 때와 진공상태에서 보관한 후에 측정된 전기적 특성을 확인하였다. 또한 UV에 노출시킨 후와 진공상태에서 열처리를 진행한 후에 전기적 특성의 변화들을 관찰하였다. 진공상태에서 보관한 그래핀 소자는 표면에 흡착되어 도펀트로 작용하게 되는 species의 수가 감소하기 때문에 전류가 감소하는 결과를 나타내었다. UV에 노출된 상태에서는 오존에 의한 영향으로 약간의 전류 상승이 일어나지만 캐리어의 이동도가 감소하게 된다. 반면 진공상태에서 열처리 후에는 전류는 매우 감소하게 되지만 결함과 도펀트에 의한 캐리어 산란 현상이 감소하게 되므로 이동도는 크게 증가하게 된다.

Abstract – High energy proton irradiations were performed on graphene devices to increase the number of defects intentionally. Proton energy and fluence were 6 MeV and $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, respectively. The defects in few layer graphene layer created by proton irradiations captured oxygen molecules that acted as p-type dopants. After the vacuum annealing, hole mobility was enhanced by the recovery of the defects and the desorption of the oxygen molecules. However, the drain current decreased after vacuum annealing due to the removal of the dopant molecules.

Key words: Proton Irradiation, Graphene

1. 서 론

그래핀(graphene)은 sp^2 결합에 의한 2차원 구조로 이루어져 있어 매우 얇고 강하면서도(Young's modulus: $\sim 1,000 \text{ GPa}$)[1] 다른 반도체 물질들에 비해 뛰어난 열전도도($\sim 3,080 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)[2]와 캐리어 이동도($\sim 27,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)[3]를 가지고 있어 나노전자소자, 플렉서블(flexible) 소자, 나노센서, 그리고 태양전지 분야에 이르기까지 매우 다양한 연구가 이루어지고 있는 물질이다[4-6].

이러한 그래핀을 제작하는 방법은 화학적으로 산화-환원반응에 의해 만드는 방법, SiC를 열처리하여 표면에 탄소결합체들만 남기는 방법, Metal-Organic Chemical Vapor Deposition(MOCVD)를 이용해 직접 성장시키는 방법, Highly Ordered Pyrolytic Graphite(HOPG)를 용액에 분산시켜 코팅하는 방법, 그리고 기계적으로 벗겨내 접착시키는 방법(mechanical exfoliation) 등이 있다[7-10]. 최근에는 대면적에 적용이 가능한 산화-환원법 및 직접성장법 등이 많이 이용되고 있

으나 전기적, 물리적 특성은 아직까지 mechanical exfoliation 방법이 가장 좋은 것으로 알려져 있다. 이렇게 제작된 그래핀 표면은 일부 결함들이 존재하게 되는데 결함과 sp^2 표면에 분자 및 원자들이 결합함에 따라 그래핀의 전기 전도도 및 전기적 특성이 결정되기도 한다. 일부 연구에서는 각각의 기체가 그래핀의 결함과 표면에 따른 흡착 에너지와 전자 이동도를 나타내는 결과를 발표하기도 하여 점차 그래핀의 특성 결정을 조절할 수 있는 기술들이 개발되고 있다[11]. 따라서 이와 같은 방법을 이용한 가스 센서에 대한 연구들이 많이 진행되고 있으나 아직까지 정확한 메커니즘은 알려지지 않고 있다.

본 연구에서는 mechanical exfoliation 방법을 이용하여 그래핀 소자를 제작한 후 고에너지 양성자를 이용해 의도적으로 결함들을 생성한 후 공기와 진공상태에서의 그래핀의 전기적 특성에 대해 알아보고자 한다.

양성자 조사실험은 우주공간에서 반도체 소자들이 우주방사선에 노출되었을 때의 내방사선 특성에 대해 연구하려는 목적으로 주로 사용된다. 우주공간에는 고에너지의 양성자, 중성자, 전자, 그리고 알파입자들이 우주방사선으로서 존재한다. 이 중 저지구궤도(100~6,000 km) 상에는 수백 MeV의 양성자들이 주로 분포하고 인공위성 및 우

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hyunhyun7@korea.ac.kr

[‡]이 논문은 고려대학교 홍석인 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

주왕복선들과 충돌하여 장비들을 구성하는 반도체 소자들에 ionization damage 및 dislocation damage를 주게 되어 부품들의 오작동 및 수명저하를 야기하게 된다[12]. 그래핀은 우수한 물리적, 전기적 특성들로 인해 앞으로 우주공간에서 사용될 가능성이 매우 큰 물질이라고 할 수 있다. 지금까지의 양성자 및 전자빔을 조사한 그래핀에 대한 연구들은 대부분 그래핀의 물성의 저하 및 광학적 특성 저하에 대한 것이었다[13-15]. 알려진 효과들은 양성자, 이온, 그리고 전자 조사 후 Raman spectra 중 D band의 intensity가 달라진다는 것과 표면의 거칠기가 달라진다는 것 등으로 현상의 분석을 위주로 한 것들이었다. 본 연구의 목적은 양성자를 조사하여 인위적으로 결함을 증가시키고, 진공열처리와 자외선 노출을 이용하여 그래핀의 특성을 조절하고자 하는 것에 있다. 그래핀은 매우 얇은 막의 2차원 구조를 가지고 있기 때문에 고에너지에 의한 박막의 특성변화를 연구하는데 매우 적합하다. 일반적으로 저에너지 양성자가 샘플의 표면 및 기판의 구조를 부수고 막대한 영향을 주는 것에 비해 고에너지 양성자는 샘플의 두께를 모두 투과할 수 있기 때문에 표면 및 기판에 상대적으로 적은 영향을 미쳐 그래핀에 효과적으로 결함 수를 늘리고 전기적 특성분석을 용이하게 할 수 있다.

2. 실험내용

FLG 소자는 HOPG(ZYA grade)를 접착테이프를 이용해 벗겨낸 후 미리 전극 패터닝(pre-patterned)된 300 nm 실리콘 옥사이드(SiO_2)가 성장되어 있는 실리콘 기판에 다시 붙이고 acetone 용액에 하루 동안 담가 이물질을 제거하였다. 그 후 e-beam lithography 방법을 이용하여 전극과 그래핀을 연결하였다. 전극과 연결되는 부분의 금속은 Pd/Au(20 nm/50 nm)를 e-beam evaporator를 이용하여 덮었다. 실리콘 기판의 바닥은 후면 게이트(back gate) 형성을 위하여 Ti/Au(20 nm/80 nm)를 역시 e-beam evaporator를 이용하여 덮었고 이를 금속판에 접촉시켜 bottom-gate 트랜지스터의 형태를 완성하였다. 본 연구는 그래핀의 결함 생성과 전기적 특성의 관계에 대하여 알아보는 것으로서, 제작된 그래핀 소자들은 고진공(4.5×10^{-7} Torr)에서 7시간 보관한 후 6 MeV 양성자를 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 조사하였다. 양성자 조사는 한국 원자력 의학원(The Korea Institute of Radiological and Medical Sciences)의 MC-50 Cyclotron을 이용하였다. 양성자 조사 후 소자에서 방출되는 방사선량이 줄어들때까지 3일간 기다린 다음 다시 진공챔버(4.5×10^{-7} Torr)에서 7시간 동안 보관하였다. 생성된 결함들을 회복시키는 실험을 위하여 수은 램프를 이용한 UV에 노출시켰다. 또한 진공상태에서 250 °C로 6시간 동안 열처리를 진행하였다. 특성 변화를 확인하기 위해 진공챔버에 보관 전과 후, 양성자 조사 전과 후, UV 노출 전과 후, 그리고 진공 상태에서의 열처리 후에 소자의 전류를 probe-station에 연결된 Semiconductor parameter analyzer (Agilent 4155C)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 두 전극사이에서 흐르는 전압과 전류가 양성자 조사 전, 후 및 진공상태에서 보관 후 어떻게 변화하는지를 보여주고 있다. 어떠한 처리도 하지 않은 상태에서의 전류가 전압의 증가에 따라 선형으로 변화하는 것을 볼 때, 전극과 그래핀 사이에 오믹(ohmic) 전극 형성이 잘 된 것을 알 수 있다. 고진공 하에서 7시간 보관 후 약간의

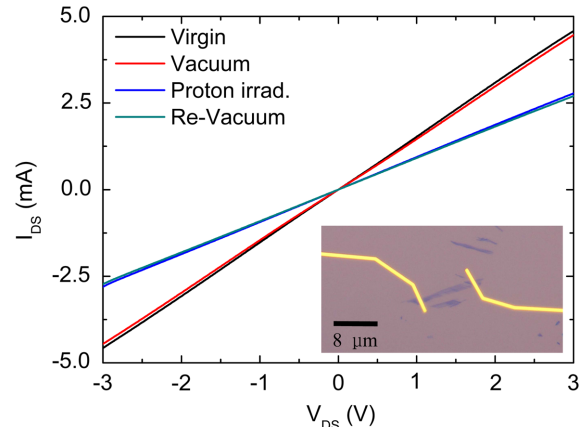


Fig. 1. Current-voltage characteristics before and after proton irradiations and vacuum treatments (Inset: Image of the fabricated Few-layer Graphene (FLG) device).

Table 1. Changes in resistance before/after vacuum treatments and proton irradiations

	Virgin	Vacuum	Proton	Re-vacuum
Resistance (Ω)	654	671	1073	1104

전류가 감소했음을 확인할 수 있다. 이는 그래핀 표면에서의 산소분자들이 진공상태에서 탈착되어 도펀트(dopant) 양이 줄어들었기 때문으로 해석할 수 있다. 산소는 그래핀과 결합했을 때 p형 도펀트로서 작용한다. 따라서 공기중에서 그래핀과 결합되어 있던 산소들이 정공(hole)을 공급하는 도펀트로서 작용하다가 진공상태에서 탈착되어 정공의 공급이 적어지므로 전류가 감소하는 결과를 가져오게 된 것이다. 또한 양성자를 조사한 후에는 전류가 크게 감소하게 된 것을 확인할 수 있다. 각 과정에서의 저항변화를 Table 1에 나타내었다. 진공보관 전에 비해 보관 후의 저항은 2.6% 증가한 것을 확인할 수 있다. 또한 양성자 조사 후 저항은 64.2% 증가하였다. 고에너지(MeV) 양성자는 저에너지(keV) 양성자에 비해 박막에 상대적으로 적은 영향을 주지만 양성자 조사량이 늘어남에 따라 소자가 영향을 받는 것은 피할 수 없다. 많은 양의 양성자들은 그래핀뿐만 아니라 금속 전극 및 실리콘 기판과 산화물(SiO_2)층에도 영향을 주게 되므로 양성자 조사 후의 전류는 감소하게 된다.

Fig. 1에서는 진공보관 전후의 전류변화가 적어 확인하기 어렵기 때문에 게이트 전압(gate voltage) 변화에 따른 소스(source)와 드레인(drain) 전류의 변화를 각 실험 진행 과정별로 확인하였다(Fig. 2).

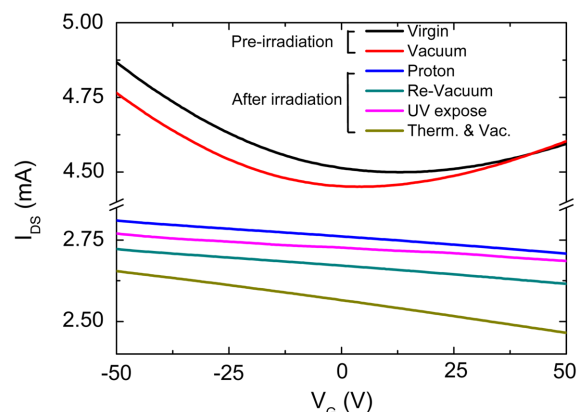


Fig. 2. V_G - I_{DS} after each treatment and proton irradiation.

양성자 조사 전의 두 결과에서는 게이트 전압의 변화에 따라 홀과 전자가 주된 캐리어(carrier)로서 역할을 하는 양쪽성 소자이기 때문에 Dirac point를 확인할 수 있는 반면 양성자 조사 후에는 모두 p형 특성만을 보이고 있는 것을 알 수 있다[16]. 이는 양성자에 의해 그래핀 표면에 결함들이 다량으로 생성되었고 여기에 p형 도펀트인 공기중의 산소가 쉽게 결합함에 따라 완전히 p형 특성을 나타내는 소자로 변환된 것이라고 해석할 수 있다.

조금 더 면밀한 분석을 위해 Fig. 2를 양성자 조사 전과 후로 나누어 보면 양성자 조사 전, 고진공에서 보관한 후에는 Dirac point가 진공보관 전에 비해 왼쪽으로 이동한 것(zero voltage에 가까워짐)을 알 수 있다. 이 역시 sp² 등에 결합된 산소들이 떨어져 나감에 따라 그래핀 소자가 p형 특성이 약해진다는 사실의 증명이라 할 수 있다. 이러한 결과들은 양성자 조사 후의 각 처리 과정에 따른 전류변화에 의해서도 확인할 수 있다. Fig. 2에서 양성자 조사 후의 전류량에 비해 양성자 조사 후 진공보관했던 소자의 전류량이 크게 감소했음을 확인할 수 있다. 이 역시 양성자 조사로 인해 증가한 결함들에 다량의 산소분자들이 결합되어 있다가 진공상태에서 탈착되면서 도펀트의 감소로 인한 결과이다. 진공 보관후에 UV를 조사한 결과를 보면 진공보관 직후의 전류량보다 증가한 것을 확인할 수 있는데, 이것은 UV 조사과정에서 발생한 오존들이 그래핀의 결함들과 결합하여 도펀트로서의 역할을 했기 때문이다. 또한 진공열처리 후 전류의 감소는 열에 의한 결함의 감소(annealing)와 진공상태에서의 산소분자의 탈착이 가속화되면서 일어났다고 할 수 있다. 이 과정에서 정공들의 이동도(field effect mobility) 변화 역시 관찰이 가능하다. 이동도는 드레인 전압과 게이트 전압에 따른 전류의 변화(transconductance)와 관련이 있다. 이를 나타내는 관계식은 다음과 같다.

$$\mu_{carrier} = \frac{Lg_m}{WC_{ox}V_{DS}}$$

여기서 W는 게이트의 폭을 나타내고 L은 게이트의 길이, V_{DS} 는 드레인 전압, g_m 은 transconductance, C_{ox} 는 산화물의 캐패시턴스를 나타낸다. SiO₂의 캐패시턴스는 산화물의 두께와 permittivity, 면적 등을 이용하여 얻을 수 있다. 위 식들에 의해 각 실험 과정에서의 이동도 변화를 다음 Table 2에 나타내었다.

양성자 조사 후 감소한 이동도는 결함생성에 의한 캐리어들의 산란효과의 증가 및 결함에 결합된 작용기(functional group)들과의 전기적 상호작용에 의한 캐리어의 이동 방해 효과가 증가한 결과라고 할 수 있다. UV에 노출된 상태에서는 오존에 의한 영향에 따라 캐리어들의 산란효과 증가로 이동도가 감소하게 되고 진공상태에서 열처리를 한 후에는 결함들의 감소와 함께 산소들의 탈착으로 인한 전류 감소 및 이동도의 향상을 가져온 것이라 할 수 있다.

이러한 결과들을 볼 때 그래핀 소자에 있어 결함의 수가 그래핀 특성을 어느정도 변화시키는가에 대해 알 수 있다. 그래핀 소자들이

우주공간에서 활용될 경우 우주방사선과의 충돌에 의한 특성변화가 불가피하게 될 것이므로 소자의 안정성과 내구성확보에 대한 연구가 더 필요할 것이다.

4. 결 론

그래핀 소자의 전기적 특성은 결함 및 주변 환경에 따라 크게 달라질 수 있다. 공기중의 산소는 그래핀의 결함들과 결합하게 되면 p형 도펀트로 작용하여 그래핀 소자 자체가 p형 특성을 나타내게 한다. 고온진공상태에서 이 그래핀 소자를 보관할 경우 결함들과 결합하고 있던 산소분자들이 탈착되면서 도펀트가 감소함에 따라 전류는 감소하지만 이동도는 향상되는 결과를 가져올 수 있다. 또한 양성자와의 충돌로 인해 늘어난 결함들의 수와 흡착된 분자의 증가는 이동도를 감소시킨다. 본 실험에서는 단순히 진공에서 샘플을 보관하는 것 보다는, 열과 진공을 함께 처리하는 진공 열처리 방법이 그래핀의 이동도를 향상시키는 데에 매우 좋은 효과를 보인다는 것을 확인하였다.

감 사

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 신재생에너지기술개발사업 연구과제입니다(20093020010060).

참고문헌

1. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. and Hone, J., "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, **321**, 385-388(2008).
2. Balandin, A. A., Ghosh S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. and Lau, C. N., "Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene," *Nano. Lett.* **8**, 902-907(2008).
3. Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T., Hass, J., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N. and Heer, W. A., "Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene," *Science*, **312**, 1191-1195 (2006).
4. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, **306**, 666-669(2004).
5. Eda, G., Fanchini, G. and Chhowalla, M., "Large-area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material," *Nat. Nanotechnol.* **3**, 270-274(2008).
6. Wang, X., Zhi, L. and Mullen, L., "Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-sensitized Solar Cells," *Nano. Lett.* **8**, 323-327 (2008).
7. Hummers, W. S. and Offeman, J. R. E., "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339(1958).
8. Gu, G., Nie, S., Feenstra, R. M., Devaty, R. P., Choyke, W. J., Chan, W. K. and Kane, M. G., "Field Effect in Epitaxial Graphene on a Silicon Carbide Substrate," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 253507 (2007).
9. Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dressel-

Table 2. Changes in hole mobility after each treatment

	Each treatment	Hole mobility (cm ² /Vs)
Pre-irradiation	Before vacuum treatment	359
	After vacuum treatment	338
	After Proton irradiation	38
After irradiation	After vacuum treatment	39
	After UV exposure	37
	After Vacuum annealing	65

- haus, M. and Kong, J., "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition," *Nano. Lett.* **9**, 30-35(2009).
10. Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y. and Hong, B. H., "Large-scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes," *Nature*, **457**, 706-710(2009).
11. Zhang, Y.-H., Chen, Y.-B., Zhou, K.-G., Liu, C.-H., Zeng, J., Zhang, H.-L. and Peng, Y., "Improving Gas Sensing Properties of Graphene by Introducing Dopants and Defects: a First-principles Study," *Nanotechnology*, **20**, 185504(2009).
12. Claeys, C. and Simoen, E., "Radiation Effects in Advanced Semiconductor Materials and Devices," Springer, Berlin, 2002.
13. Compagnini, G., Giannazzob, F., Sonde, S., Raineri, V. and Rimini, E., "Ion Irradiation and Defect Formation in Single Layer Graphene," *Carbon*, **47**, 3201-3207(2009).
14. Teweldebrhan, D. and Balandin, A. A., "Modification of Graphene Properties Due to Electron-beam Irradiation," *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 013101(2009).
15. Kim, K., Choi, J., Lee, H., Lee, H.-K., Kang, T.-H., Han, Y.-H., Lee, B.-C., Kim, S. and Kim, B., "Effects of 1 MeV Electron Beam Irradiation on Multilayer Graphene Grown on 6H-SiC(0001)," *J. Phys. Chem. C* **112**, 13062-13064(2008).
16. Ko, G., Kim, H.-Y., Ren, F., Pearton, S. J. and Kim, "Electrical Characterization of 5 MeV Proton-Irradiated Few Layer Graphene," *J. Electrochem. Sol.-Stat. Lett.*, **13**, K32-K34(2010).